

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339777

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-142960

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : AKAGI RYUICHI
NAKANISHI KUNIYUKI
NISHIMURA TORU
HIRABAYASHI TADASHI

(54) MANUFACTURE OF SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the contact resistance between a current collector and a sintered body in a negative electrode containing silicon as active material by baking a coating film containing silicon and a base material consisting of a conductive metal foil or mesh.

SOLUTION: To manufacture a secondary battery negative electrode, a binder and a solvent are added to a negative electrode material containing silicon to prepare a slurry. The slurry is then applied to a base material consisting of a conductive metal foil or mesh, and the solvent is removed to produce a coating film. The coating film is integrated into the base material and sintered by baking under non-oxidizing atmosphere. Since the contact area of the interface between the sintered body and the current collector is increased to integrate them together by baking under non-oxidizing atmosphere, the contact resistance between the sintered body and the current collector can be reduced, and a negative electrode consisting of a thin film improved in conductivity can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2948205

[Date of registration] 02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339777

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/04
4/02
4/58
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/04 A
4/02 D
4/58
10/40 B

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142960

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月25日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号
(72) 発明者 赤木 隆一
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内
(72) 発明者 中西 邦之
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内
(72) 発明者 西村 徹
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外 2 名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を活物質として含む焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減できる二次電池用負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製し、上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を作製し、さらに塗膜を非酸化雰囲気中で焼成し基材と一体化せしめるとともに、焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結させる工程とからなる二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】 上記ケイ素を含む負極材料が、ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料とを非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末である請求項1記載の二次電池用負極の製造方法。

【請求項3】 ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなる二次電池用負極。

【請求項4】 上記負極材料焼結体の厚さが、10～2000 μm である請求項3記載の二次電池用負極。

【請求項5】 ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる二次電池用負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなる薄型非水系二次電池。

【請求項6】 請求項5記載の電池に電気化学的充放電処理を行った薄型非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素を活性物質とする焼結体を電極材料として用いる二次電池用負極とその製造方法、及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活性物質及び負極活性物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に省スペースな薄型の角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活性物質、バインダー及び導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータとともに巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

【0003】この電極中に占める活性物質の割合は約40体積%、残りはバインダー、導電材、金属箔等20～30体積%及び空隙30～40体積%から構成されている。

従って、バインダー、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが、体積当たりの電池容量を制限するという問題がある。また、上記の巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量はさらに低下する。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つの手段として、電極を実質的に活性物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を焼結体で構成すると、バインダーを含まず、さらに導電材を不用又は少量に減らすことができるため、活性物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができる。例えば、特開平5-299090号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体に銅箔を圧着した負極や、特開平8-180904号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。

【0005】また、負極活性物質としては、従来、コークス（例えば特開昭62-122066号、特開平1-204361号公報）やガラス状炭素（特開平2-66856号公報）等の非晶質炭素、天然（特昭62-23433号公報）又は人造（特開平4-190555号公報）の黒鉛等の炭素材料が提案されている。しかし、非晶質及び結晶質のいずれの炭素材料を用いた場合においても、単位体積当たりの容量が十分ではなく、さらなる性能の向上が望まれている。

【0006】そこで、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素又はその化合物を負極活性物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) を負極活性物質として用い、導電材のグラファイトとバインダーを加えて成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活性物質として用いニッケルメッシュで包むことにより負極を製造する方法が開示されている。

【0007】しかしながら、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素を活性物質とする負極を焼結体で構成しても、集電体と焼結体の間の大きな接触抵抗により、電池の内部抵抗が大きくなり、必ずしも大きな容量の向上に繋がっていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ケイ素を活性物質として含む負極において、集電体と焼結体の間の接触抵抗を低減可能な二次電池用負極の製造方法を提供することを目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明はケイ素を含む塗膜と導電性金属の箔又はメッシュからなる基材を焼成することにより、上記課題を

解決できることを見い出して完成されたものである。即ち、本発明の二次電池用負極の製造方法は、

- a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
- b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
- c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結する工程とからなることを特徴とするものである。

【0010】ケイ素を含む塗膜と導電性金属からなる基材を、非酸化雰囲気下で焼成することにより、焼結体と集電体との界面の接触面積が増大し一体化するため、焼結体と集電体との接触抵抗を低減することができ、導電性の向上した薄膜の負極を提供できる。

【0011】また、上記負極材料には、熱処理で炭化する材料又は炭素材料が含まれているのが望ましく、その場合、ケイ素又はその化合物を、熱処理で炭化する材料又は炭素材料の存在下、600～1400℃の温度範囲で非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末を用いる事が好ましい。

【0012】また、上記塗膜を焼結する場合には、導電性金属基材の融点以下で行なうことが好ましく、それにより上記基材が熱変形することなく、焼結体との一体化を行なうことができる。

【0013】また、上記導電性金属としては、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれかひとつの金属を用いることにより、負極の還元状態においても電気化学的に安定で、かつ導電性の高い集電体が得られる。

【0014】また、本発明の二次電池用負極は、ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなることを特徴とするものである。

【0015】また、上記負極材料焼結体の厚さは、10～2000μmであることが好ましく、さらに焼結体が30～90重量%のケイ素及び10～70重量%の炭素材を含むことが好ましい。

【0016】そして、本発明の薄型非水系二次電池は、ケイ素を含む負極材料及びバインダーからなる塗膜と導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持せたりリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなることを特徴とするものであり、正極にもリチウム遷移金属酸化物からなる焼結体を用いることが好ましい。

【0017】また、本発明の薄型非水系二次電池に、電

気化学的充放電処理を行うことが好ましい。この処理を行うことにより、高電流密度での充放電が可能となるだけでなく、高容量が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるケイ素粉末としては、結晶質、非晶質のいずれも用いる事ができ、ケイ素を含む化合物を用いても良い。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物様の非酸化雰囲気中で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素(単体)が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率90重量%以上であることが好ましく、経済性から99.999重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負極材料の均一性の観点から、平均粒子径0.01μm以上100μm以下のものが好適に用いられる。

【0019】また、本発明に用いる負極材料には、炭素材料をも含む複合粉末を用いるのが望ましい。複合粉末は、ケイ素又はその化合物を、炭素材料又は熱処理により炭化する材料の存在下、非酸化雰囲気下で、ケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち600～1400℃、好ましくは800～1200℃で熱処理することによる作製する。ここで用いる炭素材料としては、コークス、ガラス状炭素、黒鉛、ピッチの炭化物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0020】また、熱処理で炭化する材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フuran樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

【0021】また、基材に用いる導電性金属には、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれか一つの金属を用いる事ができるが、還元され易く、導電性が高く、さらに安価である銅が望ましい。そして、導電性金属には箔又はメッシュのいずれを用いても良いが、厚さは3～100μmが望ましい。

【0022】また、負極材料の基材への塗布には、公知の結着剤を例えば、水、n-メチル-2-ピロリドン等の適当な溶媒に溶解したものを用いることができる。溶媒には、水系、非水系のいずれを用いても良い。かかる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の従来公知の何れの材料も使用できる。

【0023】また、上記負極塗膜を焼結する温度は、用いる導電性金属の融点以下が望ましく、例えば銅を用いる場合には、融点1083℃以下、好ましくは700～850℃である。

【0024】また、電極の膜厚の均一性を維持するとともに、強度を確保し、さらに内部抵抗を大きくしないためには、負極材料焼結体の厚さは10～2000μmであることが好ましい。

【0025】また、本発明の焼結体は、電解液が活物質と十分接触するように、15～60%の空孔率を有する多孔質体であることが好ましい。

【0026】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 Li_2CoO_2 、 Li_2NiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0027】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用する事ができるし、2種以上を併用することもできる。

【0028】電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 等が挙げられ、これらの1種を単独で使用する事もできるし、2種以上を併用することもできる。

【0029】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサライドやポリプロピレンオキサライドのような

ポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサライド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサライド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0030】また、上記部材から組み立てた電池は、低電流密度にて充放電する過程(エージング過程)を経ることで、その後電池として高電流密度での充放電及び高容量機能を発現させることを特徴とするものである。なお、本過程を経ない電池の高電流密度での充放電効率が低いのは、結晶性ケイ素にリチウムが挿入されて非晶質化するという構造変化を伴う反応が高電流に追従できないためと推定される。

【0031】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【実施例1】市販の純度99.9%、平均粒子径1μmの結晶性ケイ素粉末とフェノール樹脂等を等重量混合攪拌し、80℃で3日間硬化させた。ここで用いたフェノール樹脂はクレゾール(m-クレゾール含有率38%)150部に30%ホルムアルデヒド水溶液135部と25%アンモニア水7.5部を混合し、85℃で105分加熱後、減圧蒸留で水を除いたものを用いた。得られたケイ素含有フェノール樹脂硬化物を窒素雰囲気下1100℃で3時間焼成し、乾式粉碎により、ケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュの両面に塗布し80℃にて乾燥した後、22mm×20mmに切り抜き、集電用に2mmだけ銅メッシュを露出させた後、平板プレス機で圧着した。この銅メッシュ含有塗膜を窒素雰囲気下900℃で3時間焼成し、負極として使用した。この負極焼結体の厚さは220μmであった。

【0032】正極は次のようにして作製した。炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト CoCO_3 をモル比1:2で秤量し、イソプロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800℃1時間で仮焼きを行う。仮焼き粉を、振動ミルで再粉碎した後、成形圧1.3ton/cm²で20mm×20mm、厚さ0.5mmのペレットに加压成型した後、800℃で10時間焼成したものを正極とした。

【0033】電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に LiPF_6 を1mol/l溶解したものを用いた。

【0034】この様にして作製された角型電池は室温で一昼夜放置された後、後述の充放電試験を行った。この電池を1.5 mAの定電流で充電し、その放電容量を調べた。充放電サイクルは充電からスタートした。

【0035】

【実施例2】ケイ素粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、22 mm×20 mmに切抜き、750℃で3時間加熱後、実施例1と同様の操作を行い負極とした。この負極焼結体の厚さは200 μmであった。以下、実施例1と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0036】

【実施例3】市販の純度99.9%、平均粒子径1 μmの結晶質ケイ素粉末と、グラファイトとピッチ樹脂をトルエン中にて混合攪拌した後、窒素雰囲気下600℃3時間で焼成することで、揮発成分を除去した。固形物を粗粉砕後に再び窒素雰囲気下1100℃3時間で焼成した。乾式粉砕によりケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、80℃にて乾燥した後、22 mm×20 mmに切抜き、実施例1と同様の操作を行い負極とした。この焼結体の厚さは240 μmであった。以下、実施例1と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0037】

【比較例1】負極に市販の厚さ200 μmのケイ素ウエハーをそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、角型電池を作製し、充放電試験を行った。この場合充電量が20 mAhをこえる電池は、すべて試験中に短絡することがわかった。そのため、リチウムが負極に挿入される量を制限する必要があるため、市販のケイ素ウエハーでは高い放電容量を得ることができなかった。結果を表1に示す。

【0038】

【比較例2】実施例1に準ずる方法で得られたケイ素/カーボン複合粉末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンと溶媒n-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後、140℃にて乾燥し20 mm×20 mmに切抜き、平板プレス機で圧着したものを負極とした。この負極の塗膜の厚さは210 μmであった。以下は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0039】

表1.

	放電容量 (mAh)
実施例1	80
実施例2	62
実施例3	98
比較例1	5
比較例2	5

【0040】

【実施例4】ケイ素粉末とピッチを重量部で80:20の割合で混合して、不活性雰囲気下で1000℃3時間焼成したものを負極活物質として用いた。この複合粉末の負極としての性能を確認するために、以下のような電池を作製して、充放電特性を測定した。

【0041】この複合粉末90 gに対して、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いてペースト状にして、その一部をステンレスメッシュに塗布した後、1 t/cm²の圧力で圧着した。乾燥後、所定の大きさの円盤に打ち抜いた後、800℃で3時間焼成し、負極とした。この時の焼結した塗膜の厚さは10 μmであった。

【0042】一方、正極は、コバルト酸リチウム、88重量部、アセチレンブラック6重量部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂6重量部からなる混合物の一部を成型型に入れ、1 t/cm²の圧力で成型し、円盤状の正極を作製し、コイン電池を組み立てた。

【0043】電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)にLiPF₆を1 mol/l溶解したものをを用いた。測定は、電圧範囲2.7 V~4.2 V、電流密度0.5 mA/cm²で行った。結果を表2に示す。

【0044】

【実施例5】負極焼結塗膜の膜厚を100 μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0045】

【実施例6】負極焼結塗膜の膜厚を1000 μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0046】

【実施例7】負極焼結塗膜の膜厚を0.9 μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0047】

【実施例8】負極焼結塗膜の膜厚を3000 μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0048】

表2.

	負極膜厚 (μm)	負極放電容量 (mAh/g)
実施例4	10	600
実施例5	100	750

実施例6	1000	500
実施例7	0.9	350
実施例8	3000	200

【0049】

【実施例9】塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱後、20mm×40mmの大きさに切り抜いた以外は、実施例3と同様の操作により行い、負極を得た。

【0050】正極の大きさを20mm×40mmとした以外は、実施例1と同様の操作により行い、正極を得た。

【0051】電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1mol/l溶解したものをを用いた。

【0052】この様にして作製された角型電池を、室温で一昼夜放置した後、負極に対する電流が5.3mA(40mA/g)でリチウムを挿入放出過程を施した後、20mA(150mA/g)の電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

【0053】

【実施例10】実施例1記載の角型電池を室温で一昼夜放置した後、即座に20mAの電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

【0054】
表3.

	電池容量 (mAh)
実施例9	200
実施例10	50

【0055】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の二次電池用負極の製造方法においては、ケイ素を含む焼結体と集電体とを一体化して薄膜の負極を製造できるため、焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減させることが可能となり、電池の容量を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平林 忠

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339777

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04
4/02
4/58
10/40

H 0 1 M 4/04 A
4/02 D
4/58
10/40 B

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142960

(22) 出願日 平成10年(1998)5月25日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 赤木 隆一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 中西 邦之

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を活物質として含む焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減できる二次電池用負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製し、上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を作製し、さらに塗膜を非酸化雰囲気中で焼成し基材と一体化せしめるとともに、焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結させる工程とからなる二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】 上記ケイ素を含む負極材料が、ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料とを非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末である請求項1記載の二次電池用負極の製造方法。

【請求項3】 ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなる二次電池用負極。

【請求項4】 上記負極材料焼結体の厚さが、10～2000 μm である請求項3記載の二次電池用負極。

【請求項5】 ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる二次電池用負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなる薄型非水系二次電池。

【請求項6】 請求項5記載の電池に電気化学的充放電処理を行った薄型非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素を活性物質とする焼結体を電極材料として用いる二次電池用負極とその製造方法、及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活性物質及び負極活性物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に省スペースな薄型の角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活性物質、バインダー及び導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータとともに巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

【0003】この電極中に占める活性物質の割合は約40体積%、残りはバインダー、導電材、金属箔等20～30体積%及び空隙30～40体積%から構成されている。

従って、バインダー、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが、体積当たりの電池容量を制限するという問題がある。また、上記の巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量はさらに低下する。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つ的手段として、電極を実質的に活性物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を焼結体で構成すると、バインダーを含まず、さらに導電材を不用又は少量に減らすことができるため、活性物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができる。例えば、特開平5-299090号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体に銅箔を圧着した負極や、特開平8-180904号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。

【0005】また、負極活性物質としては、従来、コークス（例えば特開昭62-122066号、特開平1-204361号公報）やガラス状炭素（特開平2-66856号公報）等の非晶質炭素、天然（特公昭62-23433号公報）又は人造（特開平4-190555号公報）の黒鉛等の炭素材料が提案されている。しかし、非晶質及び結晶質のいずれの炭素材料を用いた場合においても、単位体積当たりの容量が十分ではなく、さらなる性能の向上が望まれている。

【0006】そこで、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素又はその化合物を負極活性物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$)を負極活性物質として用い、導電材のグラファイトとバインダーを加え成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活性物質として用いニッケルメッシュで包むことにより負極を製造する方法が開示されている。

【0007】しかしながら、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素を活性物質とする負極を焼結体で構成しても、集電体と焼結体の間の大きな接触抵抗により、電池の内部抵抗が大きくなり、必ずしも大きな容量の向上に繋がっていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ケイ素を活性物質として含む負極において、集電体と焼結体の間の接触抵抗を低減可能な二次電池用負極の製造方法を提供することを目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明はケイ素を含む塗膜と導電性金属の箔又はメッシュからなる基材を焼成することにより、上記課題を

解決できることを見い出して完成されたものである。即ち、本発明の二次電池用負極の製造方法は、

- a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
- b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
- c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結する工程とからなることを特徴とするものである。

【0010】ケイ素を含む塗膜と導電性金属からなる基材を、非酸化雰囲気下で焼成することにより、焼結体と集電体との界面の接触面積が増大し一体化するため、焼結体と集電体との接触抵抗を低減することができ、導電性の向上した薄膜の負極を提供できる。

【0011】また、上記負極材料には、熱処理で炭化する材料又は炭素材料が含まれているのが望ましく、その場合、ケイ素又はその化合物を、熱処理で炭化する材料又は炭素材料の存在下、600～1400℃の温度範囲で非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末を用いる事が好ましい。

【0012】また、上記塗膜を焼結する場合には、導電性金属基材の融点以下で行なうことが好ましく、それにより上記基材が熱変形することなく、焼結体との一体化を行なうことができる。

【0013】また、上記導電性金属としては、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれかひとつの金属を用いることにより、負極の還元状態においても電気化学的に安定で、かつ導電性の高い集電体を得られる。

【0014】また、本発明の二次電池用負極は、ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなることを特徴とするものである。

【0015】また、上記負極材料焼結体の厚さは、10～2000μmであることが好ましく、さらに焼結体が30～90重量%のケイ素及び10～70重量%の炭素材を含むことが好ましい。

【0016】そして、本発明の薄型非水系二次電池は、ケイ素を含む負極材料及びバインダーからなる塗膜と導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持せたりチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなることを特徴とするものであり、正極にもリチウム遷移金属酸化物からなる焼結体を用いることが好ましい。

【0017】また、本発明の薄型非水系二次電池に、電

気化学的充放電処理を行うことが好ましい。この処理を行うことにより、高電流密度での充放電が可能となるだけでなく、高容量が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるケイ素粉末としては、結晶質、非晶質のいずれも用いる事ができ、ケイ素を含む化合物を用いても良い。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物様の非酸化雰囲気中で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素(単体)が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率90重量%以上であることが好ましく、経済性から99.999重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負極材料の均一性の観点から、平均粒子径0.01μm以上100μm以下のものが好適に用いられる。

【0019】また、本発明に用いる負極材料には、炭素材料をも含む複合粉末を用いるのが望ましい。複合粉末は、ケイ素又はその化合物を、炭素材料又は熱処理により炭化する材料の存在下、非酸化雰囲気下で、ケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち600～1400℃、好ましくは800～1200℃で熱処理することによる作製する。ここで用いる炭素材料としては、コークス、ガラス状炭素、黒鉛、ピッチの炭化物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0020】また、熱処理で炭化する材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

【0021】また、基材に用いる導電性金属には、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれか一つの金属を用いる事ができるが、還元され易く、導電性が高く、さらに安価である銅が望ましい。そして、導電性金属には箔又はメッシュのいずれを用いても良いが、厚さは3～100μmが望ましい。

【0022】また、負極材料の基材への塗布には、公知の結着剤を例えば、水、n-メチル-2-ピロリドン等の適当な溶媒に溶解したものを用いることができる。溶媒には、水系、非水系のいずれを用いても良い。かかる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の従来公知の何れの材料も使用できる。

【0023】また、上記負極塗膜を焼結する温度は、用いる導電性金属の融点以下が望ましく、例えば銅を用いる場合には、融点1083℃以下、好ましくは700～850℃である。

【0024】また、電極の膜厚の均一性を維持するとともに、強度を確保し、さらに内部抵抗を大きくしないためには、負極材料焼結体の厚さは10～2000μmであることが好ましい。

【0025】また、本発明の焼結体は、電解液が活物質と十分接触するように、15～60%の空孔率を有する多孔質体であることが好ましい。

【0026】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 Li_2CoO_2 、 Li_2NiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0027】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶あるいはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせることで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用するだけでなく、2種以上を併用することもできる。

【0028】電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 等が挙げられ、これらの1種を単独で使用するだけでなく、2種以上を併用することもできる。

【0029】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドのような

ポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキシド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0030】また、上記部材から組み立てた電池は、低電流密度にて充放電する過程（エージング過程）を経ることで、その後電池として高電流密度での充放電及び高容量機能を発現させることを特徴とするものである。なお、本過程を経ない電池の高電流密度での充放電効率が低いのは、結晶性ケイ素にリチウムが挿入されて非晶質化するという構造変化を伴う反応が高電流に追従できないためと推定される。

【0031】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【実施例1】市販の純度99.9%、平均粒子径1μmの結晶性ケイ素粉末とフェノール樹脂を等重量混合攪拌し、80℃で3日間硬化させた。ここで用いたフェノール樹脂はクレゾール（m-クレゾール含有率38%）150部に30%ホルムアルデヒド水溶液135部と25%アンモニア水7.5部を混合し、85℃で105分加熱後、減圧蒸留で水を除いたものを用いた。得られたケイ素含有フェノール樹脂硬化物を窒素雰囲気下1100℃で3時間焼成し、乾式粉碎により、ケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュの両面に塗布し80℃にて乾燥した後、22mm×20mmに切り抜き、集電用に2mmだけ銅メッシュを露出させた後、平板プレス機で圧着した。この銅メッシュ含有塗膜を窒素雰囲気下900℃で3時間焼成し、負極として使用した。この負極焼結体の厚さは220μmであった。

【0032】正極は次のようにして作製した。炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト CoCO_3 をモル比1:2で秤量し、インプロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800℃1時間で仮焼きを行う。仮焼き粉を、振動ミルで再粉碎した後、成形圧1.3ton/cm²で20mm×20mm、厚さ0.5mmのペレットに加圧成型した後、800℃で10時間焼成したものを正極とした。

【0033】電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に LiPF_6 を1mol/l溶解したものを用いた。

【0034】この様にして作製された角型電池は室温で一昼夜放置された後、後述の充放電試験を行った。この電池を1.5mAの定電流で充電し、その放電容量を調べた。充放電サイクルは充電からスタートした。

【0035】

【実施例2】ケイ素粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、22mm×20mmに切抜き、750℃で3時間加熱後、実施例1と同様の操作を行い負極とした。この負極焼結体の厚さは200μmであった。以下、実施例1と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0036】

【実施例3】市販の純度99.9%、平均粒子径1μmの結晶質ケイ素粉末と、グラファイトとピッチ樹脂をトルエン中にて混合攪拌した後、窒素雰囲気下600℃3時間で焼成することで、揮発成分を除去した。固形物を粗粉碎後に再び窒素雰囲気下1100℃3時間で焼成した。乾式粉碎によりケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、80℃にて乾燥した後、22mm×20mmに切抜き、実施例1と同様の操作を行い負極とした。この焼結体の厚さは240μmであった。以下、実施例1と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0037】

【比較例1】負極に市販の厚さ200μmのケイ素ウエハーをそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、角型電池を作製し、充放電試験を行った。この場合充電量が20mAhをこえる電池は、すべて試験中に短絡することがわかった。そのため、リチウムが負極に挿入される量を制限する必要があるため、市販のケイ素ウエハーでは高い放電容量を得ることができなかった。結果を表1に示す。

【0038】

【比較例2】実施例1に準ずる方法で得られたケイ素/カーボン複合粉末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンと溶媒n-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後、140℃にて乾燥し20mm×20mmに切抜き、平板プレス機で圧着したものを負極とした。この負極の塗膜の厚さは210μmであった。以下は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0039】

表1.

	放電容量 (mAh)
実施例1	80
実施例2	62
実施例3	98
比較例1	5
比較例2	5

【0040】

【実施例4】ケイ素粉末とピッチを重量部で80:20の割合で混合して、不活性雰囲気下で1000℃3時間焼成したものを負極活物質として用いた。この複合粉末の負極としての性能を確認するために、以下のような電池を作製して、充放電特性を測定した。

【0041】この複合粉末90gに対して、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いてペースト状にして、その一部をステンレスメッシュに塗布した後、1t/cm²の圧力で圧着した。乾燥後、所定の大きさの円盤に打ち抜いた後、800℃で3時間焼成し、負極とした。この時の焼結した塗膜の厚さは10μmであった。

【0042】一方、正極は、コバルト酸リチウム、88重量部、アセチレンブラック6重量部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂6重量部からなる混合物の一部を成型型に入れ、1t/cm²の圧力で成型し、円盤状の正極を作製し、コイン電池を組み立てた。

【0043】電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)にLiPF₆を1mol/l溶解したものをを用いた。測定は、電圧範囲2.7V~4.2V、電流密度0.5mA/cm²で行った。結果を表2に示す。

【0044】

【実施例5】負極焼結塗膜の膜厚を100μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0045】

【実施例6】負極焼結塗膜の膜厚を1000μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0046】

【実施例7】負極焼結塗膜の膜厚を0.9μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0047】

【実施例8】負極焼結塗膜の膜厚を3000μmとした以外は、実施例4と同様の操作により行った。結果を表2に示す。

【0048】

表2.

	負極膜厚 (μm)	負極放電容量 (mAh/g)
実施例4	10	600
実施例5	100	750

実施例6	1000	500
実施例7	0.9	350
実施例8	3000	200

【0049】

【実施例9】塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間加熱後、20mm×40mmの大きさに切り抜いた以外は、実施例3と同様の操作により行い、負極を得た。

【0050】正極の大きさを20mm×40mmとした以外は、実施例1と同様の操作により行い、正極を得た。

【0051】電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1mol/l溶解したものをを用いた。

【0052】この様にして作製された角型電池を、室温で一昼夜放置した後、負極に対する電流が5.3mA(40mA/g)でリチウムを挿入放出過程を施した後、20mA(150mA/g)の電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

【0053】

【実施例10】実施例1記載の角型電池を室温で一昼夜放置した後、即座に20mAの電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

【0054】
表3.

	電池容量 (mAh)
実施例9	200
実施例10	50

【0055】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の二次電池用負極の製造方法においては、ケイ素を含む焼結体と集電体とを一体化して薄膜の負極を製造できるため、焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減させることが可能となり、電池の容量を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平林 忠

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内